

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

G03F 7/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97121389.5

[43]公开日 1998 年 4 月 1 日

[11] 公开号 CN 1177751A

[22]申请日 97.9.19

[30]优先权

[32]96.9.20 [33]JP[31]271676 / 96

[32]97.1.10 [33]JP[31]14627 / 97

[71]申请人 东丽工程株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 铃木笃 相本真由美 久保田隆

秋田雅典 伊藤弘司

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 树脂刻蚀溶液和刻蚀方法

[57]摘要

包括羟烷基胺、碱金属化合物和水，或包括脂族醇，脂族胺，碱金属化合物和水的树脂刻蚀溶液，和使用该树脂刻蚀溶液来刻蚀在一侧面或两侧面上形成的光刻胶图案或金属层图案的聚酰亚胺膜。

权 利 要 求 书

1、一种树脂刻蚀溶液，它包括羟烷基胺，碱金属化合物和水。

2、根据权利要求1的树脂刻蚀溶液，它进一步包括尿素和有机极性溶剂
5 中的至少一种。

3、根据权利要求1或2的树脂刻蚀溶液，其中羟烷基胺选自伯胺和仲胺和它们的混合物。

4、根据权利要求1-3中任何一项的树脂刻蚀溶液，其中碱金属化合物选自钾，钠和锂的氢氧化物和它们的混合物。

10 5、一种树脂刻蚀溶液，它包括脂族醇，脂族胺，碱金属化合物和水。

6、根据权利要求5的树脂刻蚀溶液，进一步包括尿素和有机极性溶剂中的至少一种。

7、根据权利要求5或6的树脂刻蚀溶液，其中脂族醇选自单羟基，二羟基和三羟基的醇类以及它们的混合物。

15 8、根据权利要求5-7中任何一项的树脂刻蚀溶液，其中脂族胺选自单价伯胺和仲胺，二价伯胺和仲胺以及它们的混合物。

9、根据权利要求5-9中任何一项的树脂刻蚀溶液，其中碱金属化合物选自钾，钠和锂的氢氧化物以及它们的混合物。

10、刻蚀聚酰亚胺膜的方法，包括通过使用根据权利要求1-9中任何一
20 项的树脂刻蚀溶液来刻蚀聚酰亚胺膜，该膜包括在一侧面或两侧面上形成的光刻胶图案或金属层图案。

11、根据权利要求10的刻蚀聚酰亚胺膜的方法，其中聚酰亚胺膜在浸入树脂刻蚀溶液的同时用超声波的辐射来刻蚀。

12、根据权利要求10的刻蚀聚酰亚胺膜的方法，其中聚酰亚胺膜是通过
25 喷嘴喷射树脂刻蚀溶液来刻蚀的。

说明书

树脂刻蚀溶液和刻蚀方法

5 本发明涉及树脂刻蚀溶液和刻蚀方法。

具有包括耐热性和电绝缘性能的优异特性的聚酰亚胺树脂被广泛地用于电子领域中。它们，例如，用于柔性印刷板和 TAB 带。

聚酰亚胺树脂以包括膜、片和涂敷剂的各种形式使用；当用作膜时它们并不总是为简单的形式，但通常具有被粘合剂连接于它们的膜表面的铜箔或用铜
10 溅射-铜电介质进行镀敷，或为层压件的形式，其中聚酰亚胺树脂被浇铸或涂敷在铜箔上。

因此，大量的此类基材是由本技术领域中的公司销售的。作为简单的聚酰亚胺膜的代表性例子，可以列举 Kapton (Dupont Co., US 的商标)，Uplex S 或 R (Ube 工业有限公司的商标) 和 Apical (Kanegafuchi Chemicals, K.K 的商
15 标)。

作为聚酰亚胺树脂浇铸在铜箔上的产品的代表性例子，可以提及 Neoflex (Mitsui-Toatsu Chemicals, K.K. 的商品名) 和 Espanex (Shinnittetsu Chemicals, K.K. 的商品名)。

涂敷剂的代表性例子是 Toraynecce (Toray, K.K 的商品名)，和聚酰亚胺
20 粘接片的代表性例子是 UPA (Ube Industries, Ltd. 的商品名) 和 SPB (Shinnittetsu Chemicals, K.K. 的商品名)。

在这些不同形式使用的聚酰亚胺树脂当中，用作电路板基片的那些聚酰亚胺膜被提供了穿孔以及通常由使用以碱-胂为基础的刻蚀溶液进行化学刻蚀方法所形成的器件孔。

25 然而，由于以胂为基础的该刻蚀溶液具有毒性(致癌性)和短的使用寿命，必须小心地处理它们，因此，设定理想的刻蚀条件是当前所出现的困难。

同样，在电路板是聚酰亚胺膜和铜箔的层压件的情况下，当使用带图案的铜箔作为掩模在聚酰亚胺膜上进行刻蚀时，以胂为基础的刻蚀溶液容易过滤通过铜箔掩模和聚酰亚胺膜的界面，从而在通过刻蚀形成穿孔(刻蚀孔)之前在铜
30 箔和聚酰亚胺膜之间发生剥离，导致很难形成所需形状的刻蚀孔的缺点。

所使用的另一刻蚀溶液是在日本专利公开 No. 60 - 14776 中公开的一种, 例如, 它包括尿素和碱金属化合物; 然而, 这一刻蚀溶液具有较低的刻蚀速度并比上述情况更损坏刻蚀孔图案(有缺损的形状和尺寸), 和当刻蚀温度被提高以获得更高的刻蚀速度时, 尿素分解产生具有强烈刺激性气味的氨气, 和导致
5 环境卫生问题。

此外, 包含碱金属化合物, 酚类溶剂和水的刻蚀溶液, 以及通过向碱金属化合物、酚类溶剂和胺化合物中添加水或醇制备的刻蚀组合物是众所周知的(例如公开于日本未实审专利公开 No. 5-301981)。

然而, 甚至所有这些普通的刻蚀溶液能够用于刻蚀由 1, 2, 4, 5-苯四酸二酐
10 和芳族二胺的缩聚反应得到的聚酰亚胺膜(例如, 前述 Kapton 和 Apical), 它们具有关键性缺陷: 它们不适合于刻蚀由联苯四羧酸酐和二氨基苯的缩聚反应获得的聚酰亚胺膜, 如 Upilex S (Ube Industries, Ltd. 的商品名), 它具有优异的耐热性, 成形稳定性和耐化学性, 所以更好地适合于小电路图案的形成, 与前一类型的聚酰亚胺膜相比。

为此, 当在例如由铜箔和 Upilex S 组成的双层聚酰亚胺膜(如
15 Metaloyal (Toyo Metallizing, K.K. 的商品名))中形成直径 200 微米或 200 微米以下的微型穿孔时, 该工作必须用高成本的激态原子激光来完成, 所以, 强烈需求解决这一问题的方法。

为满足这一要求, 已建议了一种包括胍一水合物和氢氧化钾的刻蚀溶液,
20 公开于日本未实审专利公开 No. 3-101228 和包括氢氧化钠、乙二胺、胍一水合物、二甲基胺水溶液和 N, N-二甲基甲酰胺的一种刻蚀溶液, 公开于日本未实审专利公开 No. 5-202206。

然而, 这些都不令人满意, 例如已有在铜箔上形成图案的上述 Metaloyal 的情况下, 当铜箔用作聚酰亚胺膜刻蚀用的掩模时, 在铜箔和聚酰亚胺膜之间
25 发生剥离, 所以不能获得令人满意的、没有损坏图案的刻蚀孔(穿孔)。

同样, 即使含有乙醇胺的二甲基甲酰胺溶液, 例如在日本未实审专利公开 No. 7-157560, 段落[0068]中所公开的, 能够适用于可溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂, 它们不能用于 Kapton 和 Upilex, 两者是不溶于有机溶剂的聚酰亚胺树脂。

30 鉴于上述情况并且是旨在提供自然适合于刻蚀由 1, 2, 4, 5-苯四酸酐和芳

族二胺的缩聚反应获得的聚酰亚胺树脂和也适合于刻蚀由联苯四羧酸二酐和二氨基苯的缩聚反应获得的聚酰亚胺树脂的一种刻蚀溶液所进行的刻苦研究的结果，以及快速和满意地刻蚀由此类树脂组成的膜的刻蚀方法，完成了本发明；因发现了至少含有羟基烷基胺，碱金属化合物和水，或至少含有脂族醇，脂族胺，碱金属化合物和水的刻蚀溶液而完成了本发明。

换句话说，本发明提供一种包含羟烷基胺，碱金属化合物和水的树脂刻蚀溶液。

本发明还提供一种包含脂族醇，脂族胺，碱金属化合物和水的树脂刻蚀溶液。

图 1 显示了用超声波系统刻蚀的实施方案。

图 2 显示了用喷雾系统刻蚀的实施方案。

图 3 是显示氢氧化钾和乙醇胺浓度与聚酰亚胺膜的溶解速度之间关系的曲线图。

图 4 是显示实施例 16 中的被刻蚀状态的 SEM 照片。

图 5 是显示实施例 17 中的被刻蚀状态的 SEM 照片。

图 6 是显示实施例 18 中的被刻蚀状态的 SEM 照片。

图 7 是显示实施例 19 中的被刻蚀状态的 SEM 照片。

优选实施方案的叙述

根据本发明的第一方面的树脂刻蚀溶液包括羟烷基胺，碱金属化合物和水，和羟烷基胺是在同一分子中具有氨基和醇羟基的水溶性伯或仲胺，或伯胺和仲胺的混合物。

作为伯胺，可以提及乙醇胺，丙醇胺如正丙醇胺或异丙醇胺，丁醇胺如正丁醇胺或 2-氨基-1-丁醇，和 N-(β -氨基乙基)乙醇胺。

这些是优选的，因为它们得以获得十分经济的刻蚀速率并能够防止刻蚀孔图案的损坏，其中刻蚀孔可以是圆形的，矩形的或任何形状。

所谓仲胺，可以提及二乙醇胺，二丙醇胺，N-甲基乙醇胺和 N-乙基乙醇胺。虽然这些对具有优异耐化学性的聚酰亚胺树脂如 Upilex S 具有较差的刻蚀性，它们能够十分令人满意地用于以 1, 2, 4, 5-苯四酸为基础的聚酰亚胺树脂如 Kapton。

因此，伯胺和仲胺代替具有醇羟基的叔胺如三乙醇胺或三丙醇胺的使用，

因为后者不会获得经济的刻蚀速率并常常导致聚酰亚胺树脂的溶胀和微小裂纹的产生。

羟烷基胺的浓度是 4% - 70%，和优选 5% - 40%，以含水的刻蚀组合物溶液为基础计。太低的羟烷基胺浓度将导致降低的刻蚀速率，而超过 70% 的浓度则降低了另一主要组分碱金属化合物的浓度，以及降低了刻蚀速度。

还有，碱金属化合物最优选是氢氧化钾，从经济的刻蚀速度上考虑，但其它物质如氢氧化钠和氢氧化锂也可以使用，它们能够单独使用或以混合物形式使用。

同样，它们可在所使用的温度下以 5% 至饱和的浓度使用；更低的浓度不是优选的，因为这将导致缓慢的刻蚀速度和更加损坏刻蚀孔图案（有缺陷的形状和尺寸），而相反，高浓度则在较低的温度下导致管道堵塞，所以约 10% - 48% 的浓度是优选的。一般来说，从经济的刻蚀速度和防止刻蚀孔图案的损坏上考虑，20% - 40% 是更优选的。

刻蚀温度必须根据被刻蚀的聚酰亚胺树脂的类型来适当地选择。一般是在 20 °C 至体系的沸点范围内，和优选是 30 °C - 90 °C。

当在聚酰亚胺膜的一侧刻蚀时，在所凿出的刻蚀孔的上下两侧上直径的不同将趋向于变为圆锥形，而尿素的添加有效地减少变为圆锥形的程度。

甚至当添加尿素时也不影响刻蚀速度。同样，其最大程度减少的分解有助于减少氨味。这是因为使用了羟烷基胺的本发明的刻蚀溶液能够在比基于胂的普通刻蚀溶液更温和的条件使用。

同时，若有必要，有机极性溶剂在刻蚀溶液中的加入和混合是优选的，这使得能够较顺利地刻蚀孔壁并有助于除去刻蚀残留物。合适的有机极性溶剂是 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)。尿素和有机极性溶剂都可添加。

根据本发明的第二方面的树脂刻蚀溶液包括脂族醇，脂族胺，碱金属氢氧化物化合物和水；作为脂族醇，可以使用单羟基醇如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇和环己醇；甲氧基乙醇，乙二醇单甲醚和其异构体，以及乙二醇，丙二醇，三亚甲基二醇，亚丁基二醇，四亚甲基二醇，五亚甲基二醇，二甘醇，三甘醇和分子量至多约 500 的聚乙二醇。

这些脂族醇优选具有比刻蚀温度高的沸点，为的是确保溶液组合物的维护和稳定性，碳原子数优选较少，以避免减少其它组分在刻蚀溶液中的浓度而同

时保持刻蚀溶液中的恒定羟基浓度。鉴于此，乙二醇和丙二醇是优选的，而甲醇和乙醇虽然具有较少的碳原子，但具有低的沸点，所以不宜用来刻蚀具有高的耐化学性的聚酰亚胺膜，如 Upilex S。

5 这些脂族醇具有改进刻蚀速度的效果，至少量存在时，但如果以低于 1% 的量添加则它们的效果很低，而以高于 40% 的量混合不是优选的，因为降低了另一有效组分的浓度，从而降低了刻蚀效果。从这一观点上看，它们可以 1% - 40% 和最优选 5% - 30% 的量使用。

所使用的脂族胺可以是单价胺，包括伯胺如正丁基胺，戊基胺和己基胺，仲胺如二乙基胺，二丙基胺，二异丙基胺和二丁基胺，和叔胺类如三乙基胺，三丙基胺和三丁基胺；或二价胺，包括乙二胺，三亚甲基二胺，四亚甲基二胺，五亚甲基二胺和六亚甲基二胺。

15 还有，在同一分子中具有醇羟基的水溶性伯胺或仲胺，如羟烷基胺，或伯胺和仲胺的混合物，也可以使用。具有羟基的此类伯胺和仲胺包括乙醇胺，丙醇胺如正丙醇胺或异丙醇胺，丁醇胺如正丁醇胺或 2-氨基-1-丁醇，和 N-(β -氨基乙基)乙醇胺，二乙醇胺，二丙醇胺，N-甲基乙醇胺和 N-乙基乙醇胺。

由使用了单价或二价脂族伯胺的体系实现了最佳刻蚀性能，和它们是优选的，因为它们提供了在具有高的耐化学性的聚酰亚胺膜(如在上述 Upilex S，在其上面形成金属图案)上形成预定尺寸和形状的穿孔的一种更经济的刻蚀速度。

20 使用在同一分子中具有脂族醇和脂族胺的结构羟烷基胺也无疑构成了脂族醇或脂族胺的一部分。

另一方面，对于更易刻蚀的聚酰亚胺膜，如上述 Kapton 或 Apical，通过向脂族伯胺中添加脂族仲胺，或仅单独用脂族仲胺，可以充分地达到目的。叔胺不是优选的，因为它们甚至对 Kapton 或 Apical 也不会获得经济的刻蚀速度，并且还引起聚酰亚胺树脂的溶胀和微小裂纹。

脂族胺的浓度可以是 8% - 70%，和优选 10% - 40%，以含水的刻蚀组合物溶液为基础计。如果脂族胺的浓度太低，则刻蚀速度下降，和如果它超过 70%，则另一主要组分碱金属化合物的浓度降低和降低了刻蚀速度。

30 还有，从经济的刻蚀速度考虑碱金属化合物最优选是氢氧化钾，但也可以使用其它物质如氢氧化钠和氢氧化锂，单独或或混合。

同样，它们可在所使用的温度下以 5%至饱和的浓度使用；更低的浓度不是优选的，因为这将导致缓慢的刻蚀速度和更加损坏刻蚀孔图案（有缺陷的形状和尺寸），而相反，高浓度则在较低的温度下导致管道堵塞，所以约 10% - 48% 的浓度是优选的。一般来说，从经济的刻蚀速度和防止刻蚀孔图案的损坏上考虑，20% - 45%是更优选的。

刻蚀温度必须根据被刻蚀的聚酰亚胺树脂的类型来适当地选择。一般是在 20 °C 至体系的沸点范围内，和优选是 30 °C - 90 °C。

当在聚酰亚胺膜的一侧刻蚀时，在所凿出的刻蚀孔的上下两侧上直径的不同将产生圆锥形状，而尿素的添加有效地减少变为圆锥形的程度。甚至当添加尿素时也不影响刻蚀速度。

同时，若有必要，有机极性溶剂的加入和混合物是优选的，这使得能够较顺利地刻蚀孔壁并有助于除去刻蚀残留物。合适的有机极性溶剂是 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。尿素和有机极性溶剂都可添加。

本发明的上述树脂刻蚀溶液不仅用于膜，而且可用于任何形状的聚酰亚胺树脂，虽然优选用于膜。如果必要，它也可用于除聚酰亚胺树脂以外的其它树脂，但聚酰亚胺树脂是优选的，特别优选的是选择具有优异耐热性、形状稳定性和耐化学性的聚酰亚胺树脂如上述 Upilex S，它是通过联苯四羧酸二酐或其酯与二氨基苯的缩聚反应得到的，即用基于胍的普通刻蚀溶液和基于碱-尿素的刻蚀溶液很难刻蚀的聚酰亚胺树脂。

无论如何，其它聚酰亚胺树脂如由 1, 2, 4, 5-苯四羧酸二酐和芳族二胺的缩聚获得的聚酰亚胺树脂（例如，上述 Kapton 和 Apical）也是优选的，因为它们能够在比使用上述普通刻蚀溶液的刻蚀过程更短时间内，在温和的条件下获得令人满意的刻蚀效果。

使用本发明的树脂刻蚀溶液所刻蚀的聚酰亚胺膜可以是在两侧或一侧上形成了光刻胶图案的聚酰亚胺膜，在两侧或一侧上形成同样形状的光刻胶图案和金属层图案的聚酰亚胺膜。

具体地说，在前一种情况下，聚酰亚胺膜可与直接在膜表面上形成的光刻胶图案一起使用，和在后一种情况下，聚酰亚胺膜可与借助于铜或类似金属的金属层在膜表面上形成的光刻胶图案一起使用。

这里，用超声波辐射来刻蚀被浸入树脂溶液中的聚酰亚胺膜，或通过喷嘴

(优选喷射嘴)在刻蚀部位注射刻蚀溶液,都是优选的。这是因为由这些方法进行的刻蚀有助于缩短刻蚀时间并简化复杂图案的形成。

刻蚀优选是溶液中进行,以避免刻蚀溶液受到损害,并在超声波系统的情况下,被刻蚀的主体可以浸入处理箱中的刻蚀溶液中,该箱中除装有搅拌装置如螺旋桨或喷射系统,还装有超声波振荡器。超声波辐射可以单独进行,但超声波辐射和搅拌最优选一起进行。

在喷嘴系统的情况下,被刻蚀的主体优选浸入处理箱中的含水刻蚀溶液中,该箱中装有喷嘴,以至少 0.5kg/cm 的压力将刻蚀溶液通过喷嘴喷射到刻蚀部位上。

10 图 1 示出了用超声波系统刻蚀的实施方案,其中欲刻蚀的主体 3(如聚酰亚胺膜片)被浸入处理箱 1 中的刻蚀溶液 2 中并用安装在箱的底部的超声波振荡器 4 发射出超声波。用加热器 6 加热刻蚀溶液 2 并用螺旋桨 5 搅拌,同时保持恒定的溶液温度。

图 2 显示了用喷嘴系统刻蚀的实施方案,其中欲刻蚀的主体 3(如聚酰亚胺膜片)被浸入处理箱 1 中的刻蚀溶液 2 中,和刻蚀溶液由泵加压,通过安装在浸入刻蚀溶液 2 中的喷射溶液供给管 8 上的喷嘴 7 喷射到欲刻蚀的主体 3 上。

因此,本发明的树脂刻蚀溶液可用来令人满意地刻蚀不同形式的聚酰亚胺树脂。例如,它适合用于具有金属基膜的半导体封装件。该半导体封装件被提供了电磁屏蔽体(当安装时,具有良好的释放热量的性能),以提供高密度安装条件下的适应性,而且它们由安装的半导体芯片、半导体电路、多根外部引线和在必要的位置涂有绝缘层的金属板组成,其中在每一绝缘层上形成一层或多层绝缘层和形成导电电路。

所以聚酰亚胺膜非常适合作为构成各绝缘层的材料,而穿孔和孔必须提供,本发明的树脂刻蚀得以进行经济的刻蚀,而同时防止穿孔图案的损坏。

25 同样在印刷电路板包括半导体电路、多根外部引线和绝缘层的情况下,提供一个或多个绝缘层并在各绝缘层上形成导电电路,为此聚酰亚胺膜适合作为组成材料;这里同样,本发明的树脂刻蚀溶液能够进行经济地刻蚀而同时防止穿孔图案的损坏。

众所周知的是,高密度安装印刷的布线电路板是通过各种方法制造的,即,它们是通过诸如以下这些方法生产的:将由电解镀敷法在导电体板上形成

的复杂布线图从这些导电体板上转移至在金属片上形成的、由聚酰亚胺膜构成的绝缘层上，或通过光刻在板的铜箔上形成布线图，该板具有覆盖已在金属片上形成的绝缘层上的铜箔，或通过金属片上形成的绝缘层上溅射所形成的铜箔膜上再进行光镀敷而形成布线图；但是，本发明的树脂刻蚀溶液同样用于刻蚀用于这些目的的聚酰亚胺膜，按照上述同样的方式。

还有，从联苯四羧酸二酐和二氨基苯获得的聚酰亚胺膜，它具有优异的耐热性、形状稳定性和耐化学性，如上述 Upilex S，适合作为制造 TAB 带的绝缘层，该带具有一个或多个绝缘层，其中在各绝缘层上形成导电体电路；而且，它们的优异的高度刚性和形状稳定性，甚至为 75 微米或更低的薄膜形式时，变为重要的特征并得以显影出复杂设计的图案，以及，同样，本发明的树脂刻蚀溶液能够刻蚀这些聚酰亚胺膜和所以能够经济地进行穿孔和器件孔的高难度刻蚀而同时防止图案的损坏。

参考下面的非限制性实施例进一步说明本发明。

实施例 1

从由 Ube 工业有限公司制造的 50 μ m 厚的聚酰亚胺膜，即 Upilex S，制备 10mm \times 5mm 线条并在 100g 的含有乙醇胺和氢氧化钾的刻蚀溶液中进行刻蚀。通过改变氢氧化钾和乙醇胺在刻蚀溶液中的浓度测量线条的溶解速度，结果示于图 3。

对于乙醇胺浓度 3%，Upilex S 没有溶解，但在 5% 的浓度下它开始溶解而实际上没有溶胀，导致膜厚度的降低。同样，随着浓度的氢氧化钾和乙醇胺的提高，溶解速度增大。

实施例 2 - 4

由 Toyo Metallizing, K.K. 生产的 Metaloyal 膜(由 Ube 工业有限公司生产的 50 微米厚聚酰亚胺膜，即 Upilex S，在一侧面上形成了 8 微米的铜箔)的铜箔表面涂敷 7 微米的由 Tokyo Oka Co. 生产的正性光刻胶 PMER；干燥，和进行紫外线照射和碱显影，生产出具有以 200 微米间隔设置的直径为 150 微米的孔的光刻胶图案。

接着，铜箔的照射部分用含有氯化铁的刻蚀溶液进行刻蚀形成了与光刻胶图案具有相同形状的铜箔图案。同样，将基于 PET 的掩蔽带贴在金属箔的 Metaloyal 膜的表面上，然后具有不同浓度的刻蚀溶液用来在 80 $^{\circ}$ C 刻蚀聚酰亚

胺。结果示于下表 1。

表 1

实施例	溶液组成 (wt%)			时间 (分钟)	结果
	E. A	KOH	水		
2	20	40	40	20	有较大锥形的孔
3	33	33	34	13	令人满意的孔
4	50	25	25	20	令人满意的孔

注: E. A = 乙醇胺

实施例 5

- 5 在与实施例 3 同样的条件下进行刻蚀, 只是异丙醇胺代替乙醇胺使用, 获得令人满意的刻蚀孔。

实施例 6

- 10 由 Mitsui-Toatsu Chemicals K. K. 生产的 Etch-A-flex 片 (由美国杜邦公司生产的 125 微米厚 Kapton V 膜在两侧面上形成了 18 微米铜箔的产品) 的两铜箔表面上涂敷由 Tokyo Oka Co. 生产的正性光刻胶 PMER, 干燥和进行紫外线照射和碱性显影, 生产出具有以 200 微米间隔设置的直径为 150 微米的孔的光刻胶图案。铜箔的照射部分然后用含有氯化铁的刻蚀溶液进行刻蚀形成与光刻胶图案具有相同形状的铜箔图案。

- 15 具有在表面形成的上述图案的 Etch-A-flex 膜在含有 50% 二乙醇胺, 25% 氢氧化钾和 25% 水的刻蚀溶液中进行 60 °C 下浸泡 5 分钟和同时进行搅拌, 获得了与铜箔图案具有相同尺寸和相同形状的、有令人满意的边缘的刻蚀穿孔。

实施例 7

- 20 在与实施例 6 中同样的条件下进行刻蚀, 只是二丙醇胺代替二乙醇胺使用, 获得了具有与铜箔图案具有相同尺寸和相同形状的、有令人满意的边缘的刻蚀穿孔。

实施例 8

- 25 与在实施例 2 - 4 中所使用的相同的上述 Metaloyal 膜通过使用包含 50% 乙醇胺, 25% 氢氧化钾和 25% 水的刻蚀溶液, 和使用装有超声波振荡器的刻蚀装置, 在 80 °C 下刻蚀 20 分钟, 由此获得了具有与铜箔图案具有相同尺寸和相同形状的、有令人满意的边缘的刻蚀穿孔。

实施例 9

将在与实施例 6 中相同的条件制备的 Etch-A-flex 膜固定在装有超声波振荡器的刻蚀装置中，用包含 50%乙醇胺、25%氢氧化钾和 25%水的刻蚀溶液在 80 °C 刻蚀 3 分钟，获得了具有与铜箔图案具有相同尺寸和相同形状的、有令人满意的边缘的刻蚀穿孔。

实施例 10

在与实施例 9 中相同的条件下进行刻蚀，只是包括 30%乙醇胺、17%氢氧化钾、16% N-甲基吡咯烷酮、20%尿素和 17%水的刻蚀溶液用来在 70 °C 刻蚀 3 分钟，由此获得具有令人满意形状的刻蚀穿孔。

10 实施例 11

在与实施例 9 中相同的条件下进行刻蚀，只是包括 36%乙醇胺、24%尿素、20%氢氧化钾和 20%水的刻蚀溶液用来在 70 °C 刻蚀 6 分 30 秒，由此获得具有令人满意形状的刻蚀穿孔。

对比实施 1

15 在与实施例 4 中相同的条件下进行刻蚀，只是使用胍代替乙醇胺。20 分钟的处理导致铜箔和聚酰亚胺膜之间的剥离，无法获得规定形状的刻蚀穿孔。

当刻蚀时间缩短至 4 分钟时，在铜箔和聚酰亚胺膜之间仍然发生剥离，但聚酰亚胺膜没有被刻蚀。按照这种方式在各种温度和时间下进行刻蚀，但没有哪种条件被发现能够得到令人满意的刻蚀穿孔。

20 对比实施例 2

在与实施例 4 中相同的条件下进行刻蚀，只是在日本未实审专利公开 No. 3-101228 的实施例 3 中描述的刻蚀溶液，即胍一水合物/氢氧化钾 = 100/18.7 (重量份) 用作刻蚀溶液，这将导致铜箔和聚酰亚胺膜之间发生剥离和在除图案以外的部分上聚酰亚胺发生溶解，但没有哪种条件被发现能够令人满意地产生的聚酰亚胺膜的穿孔。

对比实施例 3

在实施例 2 中制备的、在铜箔表面上形成了图案的 Metaloyal 膜的刻蚀是在 75 °C 下通过使用在日本未实审专利公开 No. 5-202206 的实施例 4 中描述的刻蚀溶液，即含有 70% (体积) 的 40% 氢氧化钠水溶液，8% (体积) 的胍一水合物，22% (体积) 的乙二胺，12% (体积) 的 20% 二甲基胺水溶液和 12% (体积) 的

N,N-二甲基甲酰胺的刻蚀溶液,来进行的,但没有哪种条件能够在没有铜箔和聚酰亚胺膜之间引起剥离的情况下令人满意地在聚酰亚胺膜中产生穿孔。

对比实施例 4

在实施例 2 中制备的、在铜箔表面上形成了图案的 Metaloyal 膜的刻蚀是在 80 °C 下在与实施例 4 中相同的条件下,只是二乙醇胺被尿素代替,来进行的。聚酰亚胺膜和铜箔图案之间的界面在刻蚀 30 分钟之后开始剥离,无法实现刻蚀。同样,在 45 分钟后发生剥离但聚酰亚胺膜却没有被充分地刻蚀,从而不能在聚酰亚胺膜上产生令人满意的穿孔。

实施例 12 - 15

从由 Ube 工业有限公司生产的 50 μ m 厚的聚酰亚胺膜(Upilex S)制备 10mm \times 5mm 线条并在 100g 的含有乙二胺、乙二醇和氢氧化钾的含水刻蚀溶液中刻蚀。线条的溶解速度是通过改变氢氧化钾、乙二胺和乙二醇在刻蚀溶液中的摩尔比来测量的。结果示于表 2。

表 2

实施例	12	13	14	15
添加剂	组成(wt)			
氢氧化钾	33.5	33.5	33.5	33.5
水	33.5	33.5	33.5	33.5
乙二胺	22.0	16.5	11.0	33.0
乙二醇	11.0	16.5	22.0	0
聚酰亚胺膜的溶解速度 (μ m/min . 80 °C)	3.7	7.0	8.8	7.0

实施例 16 - 19

由 Toyo Metallizing, K.K. 生产的 Metaloyal 膜(由 Ube 工业有限公司生产的 50 微米厚聚酰亚胺膜,即 Upilex S,在一侧面上形成了 8 微米的铜箔)的铜箔表面涂敷 7 微米的由 Tokyo Oka Co. 生产的正性光刻胶 PMER,干燥,和进行紫外线照射和碱显影,生产出具有以 200 微米间隔设置的直径为 150 微米的孔的光刻胶图案。

接着,铜箔的照射部分用含有氯化铁的刻蚀溶液进行刻蚀形成了与光刻胶

图案具有相同形状的铜箔图案。同样，将基于 PET 的掩蔽带贴在没有铜箔的 Metaloyal 膜的表面上，然后将实施例 12 - 15 的刻蚀溶液用来在 80 °C 刻蚀 15 分钟。结果示于下表 3。

刻蚀膜的 SEM (扫描电子显微镜) 照片 (× 100) 示于图 4 - 7。

表 3

实施例	16	17	18	19
溶液组成	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
刻蚀效果	铜箔/Pi 之间剥离	满意的穿孔	满意的穿孔	铜箔/Pi 之间剥离
图	图 4	图 5	图 6	图 7

实施例 20

在与实施例 14 中相同的条件下进行刻蚀，只是三亚甲基二胺代替乙二醇使用，获得满意的刻蚀孔。

实施例 21

由 Mitsui-Toatsu Chemicals K.K. 生产的 Etch-A-flex 片 (由美国杜邦公司生产的 125 微米厚 Kapton V 膜在两侧面上形成了 18 微米铜箔的产品) 的两铜箔表面上涂敷由 Tokyo Oka Co. 生产的正性光刻胶 PMER，干燥和进行紫外线照射和碱性显影，生产出具有以 200 微米间隔设置的直径为 150 微米的光刻胶图案。铜箔的照射部分然后用含有氯化铁的刻蚀溶液进行刻蚀形成与光刻胶图案具有相同形状的铜箔图案。

具有在表面形成的上述图案的 Etch-A-flex 膜在含有 16.5% 五亚甲基二胺，16.5% 乙二醇，33% 氢氧化钾和 34% 水的刻蚀溶液中浸泡，在 80 °C 下刻蚀 4 分钟和同时进行搅拌，获得了与铜箔图案具有相同尺寸和相同形状的、有令人满意的边缘的刻蚀穿孔。

实施例 22

在与实施例 21 中相同的条件下，只是使用乙二醇和三甘醇，在 80 °C 下进行刻蚀，获得了与铜箔图案具有相同尺寸和相同形状的、有令人满意的边缘的刻蚀穿孔。

对比实施例 5

在日本未实审专利公开 No. 5-301981 的[0039]下描述的刻蚀溶液, 即具有组成为 30wt% 氢氧化钠, 10wt%苯酚和剩余 60wt% 水的溶液, 在与[0039]下描述的相同条件下用于在 60 °C下刻蚀 Upilex S 膜达 10 分钟, 但聚酰亚胺膜没有溶解。

5 对比实施例 6

日本未实审专利公开 No. 5-301981 的实施例 6 中描述的刻蚀溶液, 即具有组成为 30wt% 氢氧化钠, 10wt%的苯酚, 20wt%乙二胺和剩余 40wt%水的溶液, 用于按照在日本未实审专利公开 No. 5-301981 的实施例 6 中描述的同样方式, 在 60 °C下和经 6 分钟刻蚀按照本发明的实施例 16 - 19 同样方法制备的、已在铜箔表面上形成图案的 Metaloyal 膜(由 Ube 工业有限公司生产的 50 微米厚聚酰亚胺膜, 即 Upilex S, 在其一侧上形成了 8 微米的铜箔); 然而, 没有获得刻蚀效果, 和虽然聚酰亚胺膜在延长处理时间至 30 分钟后才被刻蚀, 在铜箔和聚酰亚胺膜之间发生剥离, 不能获得具有规定的形状的穿孔。

对比实施例 7

15 按照日本未实审专利公开 No. 5-301981 的实施例 10 所述制备刻蚀溶液, 即具有 25wt%氢氧化钠, 5wt%苯酚, 20wt%乙二胺和剩余 50wt%乙醇, 该混合物形成淤浆。试图使用该溶液在与日本未实审专利公开 No. 5-301981 的实施例 10 相同的条件下, 通过在 60 °C下浸泡来刻蚀具有铜箔图案的上述 Metaloyal 膜, 但没有获得刻蚀效果, 和甚至在 30 分钟处理之后聚酰亚胺膜仍然没有被
20 刻蚀。

对比实施例 8

日本未实审专利公开 No. 3-101228 的实施例 3 的溶液(在日本未实审专利公开 No. 3-101228 的表 1 中实施例 1 - 10 的刻蚀溶液当中具有最高刻蚀速度)用来在溶液温度 25 °C下浸泡具有铜箔图案的上述 Metaloyal 膜达 2 小时, 但
25 没有获得穿孔。

对比实施例 9

对比实施例 8 的刻蚀溶液和 Metaloyal 膜用来在 80 °C下进行刻蚀, 在 4 分钟的时间和在聚酰亚胺膜上获得穿孔之前导致铜箔与聚酰亚胺膜剥离。

对比实施例 10

30 制备按照日本未实审专利公开 No. 5-202206 的实施例 4 中所述的刻蚀溶

液,即包含 70%(体积)的 40wt% 含水氢氧化钠溶液, 8%(体积)的胍—水合物, 22%(体积)的乙二胺, 6%(体积)的 20wt%含水二甲基胺溶液和 6%(体积)的 N,N-二甲基甲酰胺的刻蚀溶液,在刻蚀之前加热会产生泡沫,若温度升高则加剧。

5 将具有铜箔图案的 Metaloyal 膜在溶液温度 60 °C 下浸入起泡的刻蚀溶液中试图进行刻蚀,但聚酰亚胺膜仅仅轻微地溶解,在获得穿孔之前在铜箔和聚酰亚胺膜之间发生剥离。假设刻蚀溶液各组分的损害归因于为温度升高所引起的起泡,现制备新的刻蚀溶液以试图进行反复的刻蚀,但仍然在没有铜箔剥离的情况下,无法获得具有所需规定的形状和尺寸的穿孔。

10 如以上解释,根据本发明,有可能的是,不仅由 1,2,4,5-苯四酸二酐和芳族二胺的缩聚得到的聚酰亚胺树脂,而且由联苯四羧酸二酐和芳族二胺的缩聚得到的聚酰亚胺树脂都能够进行刻蚀,和提供了广泛使用的树脂刻蚀溶液以及适合于刻蚀树脂的许多不同形式(尤其聚酰亚胺膜)的刻蚀方法。

15 还有,当刻蚀时,有可能实现经济的刻蚀速度而同时防止刻蚀孔图案的损坏(有缺陷的形状和尺寸)和进一步减少刻蚀孔的变锥形的程度和获得比较光滑的侧面(孔壁)。

图 1

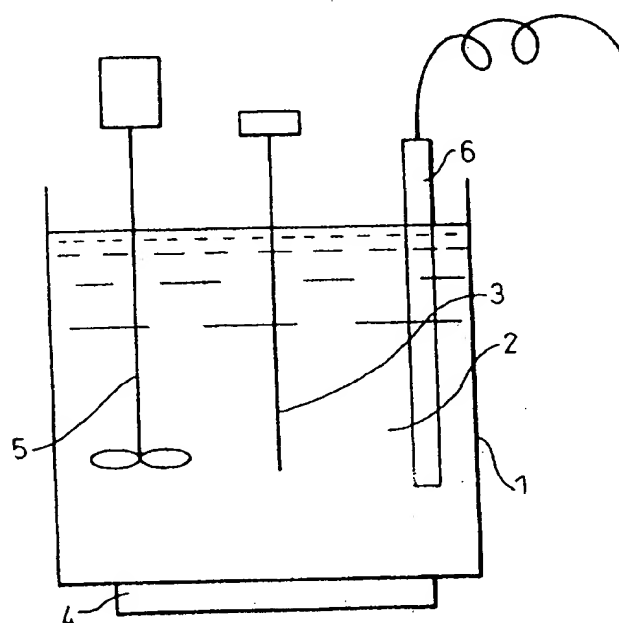


图 2

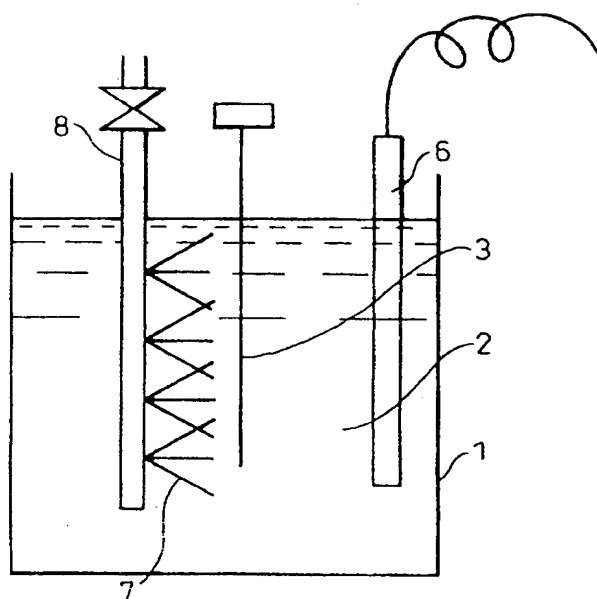


图 3

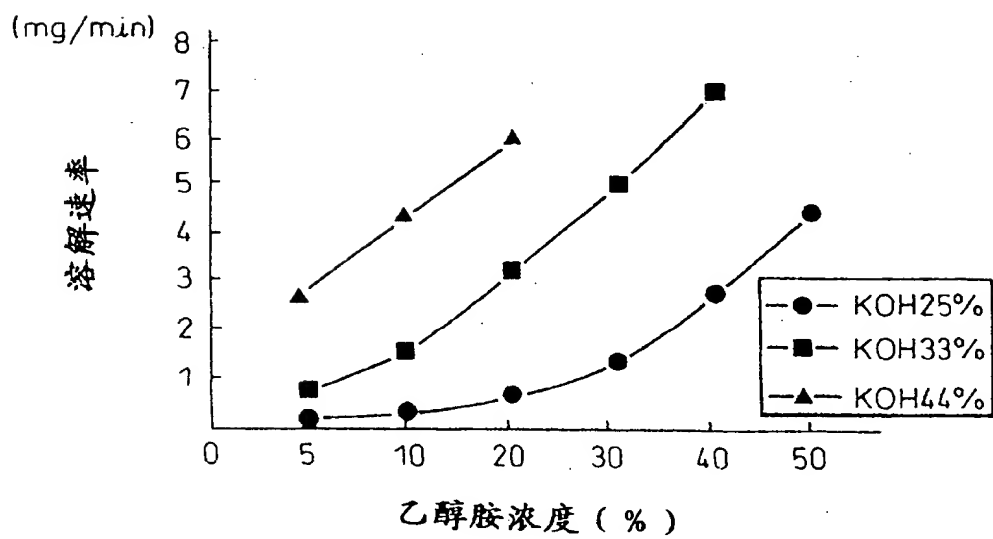


图 4

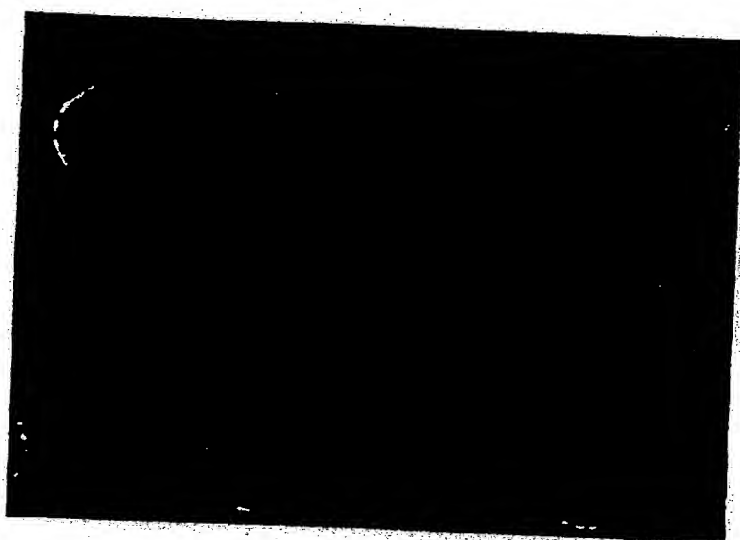


图 5

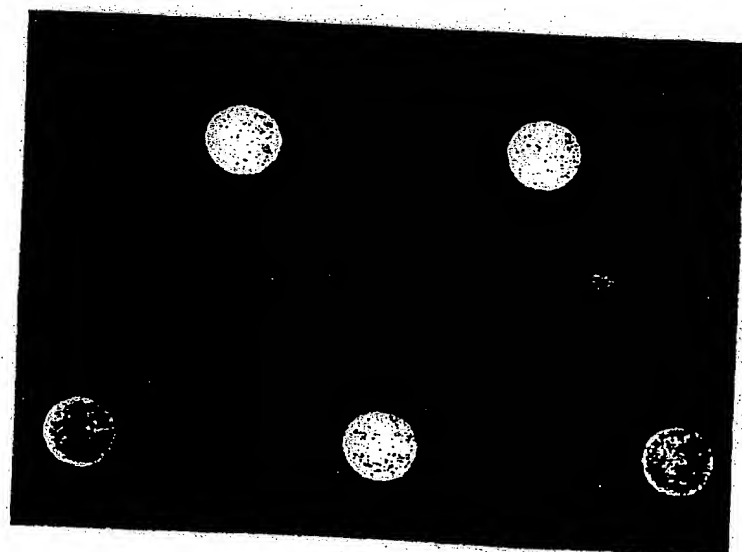


图 6



图 7

